

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-188663

(43)Date of publication of application : 23.07.1996

(51)Int.Cl.

C08J 7/18
C08J 7/04
// C08F255/00

(21)Application number : 07-003949

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 13.01.1995

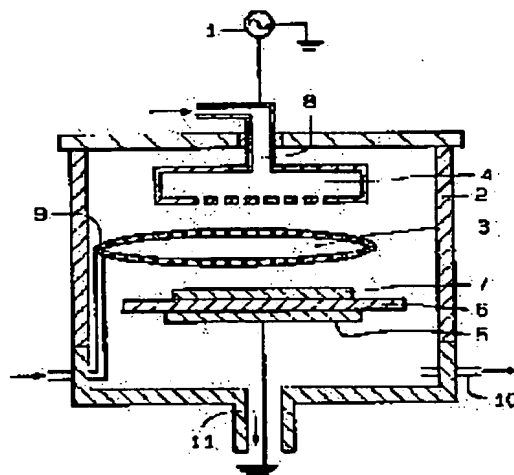
(72)Inventor : NOGUCHI JUNKO
YUASA MOTOKAZU
KAWAI SHIGEMASA

(54) PROCESS FOR TREATING SURFACE OF SUBSTRATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a process for treating the surface of a substrate whereby a long-lasting excellent hydrophilicity is imparted to the surface.

CONSTITUTION: This process comprises the first step wherein a monomer is attached to the surface of a substrate 7 and the second step wherein a fluorine-contg. layer is formed by placing the substrate 7 between metal electrodes 4 and 5 which are faced toward each other and of which at least one has a solid dielectric 6 installed on the electrode surface facing to other electrode in an atmosphere of a gas mixture comprising a fluorine-contg. gas and an inert gas and bringing the surface of the substrate 7 into contact with a discharge plasma generated by applying voltage between the electrodes 4 and 5 under about the atmospheric pressure.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The 1st process to which a monomer is made to adhere on the surface of a base material, and after arranging this base material between the metal electrodes which made one [at least] opposed face equip with a solid dielectric and which face, This base material is placed into the ambient atmosphere of the mixed gas of inert gas and fluorine content gas. Under the pressure near the atmospheric pressure The surface treatment approach of the base material characterized by consisting of the 2nd process which forms the layer which the discharge plasma which impressed the electrical potential difference and was generated between metal electrodes on this base material front face is contacted, and contains a fluorine on a base material front face.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the surface treatment approach of a base material.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, many methods of ***** (ing) the front face of a plastics base material are proposed. For example,

although the approach of forming the coat of fluorine content resin, such as polytetrafluoroethylene (PTFE), with physical vapor deposition was indicated by JP,56-98475,A, by this approach, the coat obtained has inadequate adhesion with a base material, and the room of an improvement was in endurance.

[0003] moreover, although the approach (macromolecule collected works, and [50, 1] (1993)) of carry out low voltage glow discharge processing of the base material under existence of fluorine content gas, and make it introduce and ***** a fluorine content radical on a front face be proposed, since the thickness of the hydrophobic layer by which surface treatment be carried out be very thin, there be a possibility that a water-repellent engine performance may fall easily, and sufficient endurance be acquired under the humid environment by this approach.

[0004] Then, there is the approach of carrying out graft polymerization as an approach of obtaining the surface treatment article excellent in the endurance of a hydrophilic property. By this approach, after activating a base material front face by the glow discharge plasma by the pressure with low 0.01 - 10Torr extent, the approach of carrying out the graft polymerization of the monomer in monomer solutions, such as acrylamide, is proposed by the raft [Macromolecules, 19, and 1804] (1986).

[0005] However, in order for this approach not to have a publication of being adapted for water-repellent treatment and to generate the glow discharge plasma by the still lower pressure, the container needed the expensive vacuum chamber and needed to install evacuation equipment. Furthermore, in order to process in a vacuum, when it is going to process the substrate of a large area, a vacuum housing must be enlarged and the thing of high power [equipment / evacuation] is needed. Therefore, there was a trouble that the facility itself will become very expensive. When surface treatment of a plastic plate with high water absorption was moreover performed, vacuum suction took long duration and there was also a trouble that a processing article became cost high.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is made in order that this invention may solve the above-mentioned fault, and the object is about the water-repellent engine performance to offer the surface treatment approach of a maintainable base material over a long period of time while giving the water-repellent engine performance which was excellent by forming a water-repellent coat under the pressure near the atmospheric pressure on a plastics base material front face.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The surface treatment approach of the base material of this invention consists of the 2nd process which forms the 1st process to which a monomer is made to adhere on the surface of a base material, and the layer which the discharge plasma which impresses an electrical potential difference and is generated between metal electrodes on this base material front face is contacted, and contains a fluorine on a base material front face.

[0008] As the above-mentioned base material, a resin film or plates, such as polyethylene, acrylic resin, a polycarbonate, and polyethylene terephthalate, etc. are mentioned, for example. In order to raise reaction effectiveness with a monomer, pretreatment of a chemical treatment, corona discharge treatment, low voltage glow discharge processing, etc. may be performed to these base materials by the well-known approach.

[0009] A monomer is made to adhere to the front face of the above-mentioned base material at the 1st process of this invention. If it has in intramolecular the part which may generate a radical by plasma exposure as the above-mentioned monomer, the monomer which especially a limit does not have, for example, contains [one or more] unsaturated bonds, such as double association and 3-fold association, peroxidation association, azo association, etc. will be

used suitably.

[0010] As such a monomer, an acrylic acid (meta), acrylamide (meta), acrylic acid (meta) sodium, an acrylic acid potassium, a methyl acrylate (meta), an ethyl acrylate (meta), acrylonitrile (meta), vinyl acetate, styrene, PENTADEKA fluoro octyl acrylate, a trifluorochloroethylene, trifluoroethylmethacrylate, etc. are mentioned, and even if these are used independently, two or more sorts may be used together, for example.

[0011] In the above-mentioned monomer, especially the hydrophobic monomer that has the unsaturated bond which can form a thick hydrophobic layer by the polymerization reaction is desirable. However, it is not necessary to be necessarily hydrophobicity for example, and since the fluoride of this monomer is carried out by plasma treatment even when a hydrophilic monomer is used, it is possible to form a hydrophobic layer in a base material front face.

[0012] The above-mentioned monomer may be used as it is, and may be melted and used for a solvent. Although an organic solvent with the high solubility of a monomer can be used as a solvent, the boiling point is low and the activity of organic solvents, such as an easy methanol of desiccation, ethanol, and an acetone, is desirable. Water may be used when a base material front face receives breakage remarkably with these solvents.

[0013] How to apply a base material to a base material front face with the immersed approach; brush into liquid, when there is especially no limit, for example, it uses a liquid monomer or a monomer solution as an approach of making the above-mentioned monomer adhering to a base material; the approach of spraying by a spray etc. is mentioned. When making a monomer adhere to a base material front face using a monomer solution or a liquid monomer, desiccation ***** is also good by the well-known approach in the solvent which adhered to the base material if needed. Moreover, when using the powder of a solid-state monomer, you may sprinkle on a base material front face using a screen etc.

[0014] At the 2nd process of this invention, the base material to which the monomer was made to adhere at the 1st process is placed into the ambient atmosphere of the mixed gas of inert gas and fluorine content gas, and the layer which the discharge plasma which impresses an electrical potential difference and is generated between metal electrodes on this base material front face under the pressure near the atmospheric pressure is contacted, and contains a fluorine on a base material front face is formed.

[0015] As the above-mentioned inert gas, rare gas, nitrogen gas, etc., such as helium, neon, an argon, and a xenon, are mentioned, and even if these are used

independently, two or more sorts may be used together, for example. Among inert gas, its life of a metastable state is long, and since especially gaseous helium is convenient for excitation of the gas for processing, it is desirable. As the above-mentioned inert gas, when using things other than helium, it is desirable to mix and use hydrocarbon gas, such as organic substance steams, such as an acetone below 2 volume % and a methanol, and methane, ethane.

[0016] As the above-mentioned fluorine content gas, fluoride sulfur compounds, such as halogenated hydrocarbon gas; 6 sulfur fluorides (SF_6), such as hydrocarbon fluoride gas; 1 chlorination 3 fluoride [carbon] gas (CClF_3), such as 6 6 fluoride [carbon tetrafluoride (CF_4) and carbon] (C_2F_6), propylene, etc. fluoride (C_3F_6), etc. are mentioned, for example. Especially, in these fluorine content gas, since safety does not generate harmful high gas, such as hydrogen fluoride, 6 6 fluoride [carbon tetrafluoride and carbon] and propylene fluoride is desirable.

[0017] Although the mixing ratio of the above-mentioned inert gas and fluorine content gas is suitably determined by the class of gas used, since it will be hard coming to generate the discharge plasma even if it impresses an electrical potential difference if the amount of fluorine content gas increases, below its 10 volume % is desirable, and it is 0.1 to 5

volume % more preferably.

[0018] Although the mixed gas of the above-mentioned inert gas and fluorine content gas is maintained at 100 which is a pressure near the atmospheric pressure - 800Torr, it is actually easy pressure regulation, and its pressure of 700 - 780Torr to which equipment becomes simple is desirable. Moreover, in case the discharge plasma is contacted on a base material front face and it is activated, it may be cooled even if heated and the base material may be maintained at the room temperature.

[0019] The time amount which the above-mentioned discharge plasma treatment takes is suitably determined by the magnitude of applied voltage, and the class of the gas used and monomer.

[0020] When a monomer causes a polymerization reaction on a base material or a monomer carries out a graft reaction with a base material by the above-mentioned discharge plasma treatment, the layer containing a fluorine is formed and water repellence is given to a base material. Thus, when becoming thick compared with the case where low voltage glow discharge processing of the base material is carried out under fluorine gas existence and carrying out a graft reaction with a base material, the above-mentioned fluorine content layer and a base material stick the formed fluorine content layer firmly. Moreover, the outstanding endurance is acquired

when a fluorine is introduced by the above-mentioned plasma electrodischarge treatment.

[0021] When an unreacted monomer remains in a base material front face by the above-mentioned discharge plasma treatment or a low-molecular-weight homopolymer etc. generates, it can remove by washing by water, an organic solvent, etc. if needed.

[0022] The surface treatment approach of this invention is explained to a detail, referring to a drawing. Drawing 1 shows the equipment used for the 1st process, and this equipment consists of the power supply section 1, a processing container 2, an up electrode 4, and a lower electrode 5. When the electrical potential difference of the frequency of a kHz base can be impressed and it processes a heat-resistant low base material, the low frequency of 5-30kHz of a power supply section 1 is desirable.

[0023] Although generating of the above-mentioned discharge plasma is generated by impressing an electrical potential difference to an electrode, since it shows the behavior which shifts to arc discharge when it will require time amount for processing too much if field strength becomes weak, and it becomes strong, its 1 - 40 kV/cm extent is desirable. The surface treatment section (discharge plasma generating section) 3 by the above-mentioned discharge plasma is the space between the

electrodes 4 and 5 which face.

[0024] Although the thing made from heat-resisting glass is used, the above-mentioned processing containers 2 may be metal, such as stainless steel, aluminum, copper, and aluminum, as long as the insulation with an electrode is maintained. In this processing container 2, the up electrode 4 and the lower electrode 5 of a parallel plate mold of the couple which faces are arranged. As electrode structure, you may be telescopic [other than a parallel plate mold / the cylinder pair Kohei stencil, the ball opposite plate mold, the hyperboloid pair Kohei stencil, or the coaxial-circles telescopic], and may consist of two or more thin lines and plates. Stainless steel, brass, aluminum, copper, etc. are mentioned as construction material of the up electrode 4 and the lower electrode 5.

[0025] The solid dielectric 6 is arranged at the side which counters the up electrode 4 of the above-mentioned lower electrode 5 so that the whole electrode may be covered. If there is a part which is not covered with a solid dielectric 6 at some electrodes, since arc discharge will be generated by there, it is not desirable. Moreover, as shown in drawing 1, the above-mentioned solid dielectric 6 does not necessarily need to be arranged at the lower electrode 5, may be arranged at the up electrode 4, and it may be arranged at both the up electrode 4 and the lower electrode 5.

[0026] as the above-mentioned solid dielectric 6 -- plastics; SiO_2 , such as polytetrafluoroethylene (PTFE) and polyethylene terephthalate (PET), and aluminum oxide, ZrO_2 , and TiO_2 etc. -- metallic-oxide simple substances and these compounds may be mentioned, and the configuration may be any of the shape of the shape of a sheet, and a film.

[0027] Since the thickness of the above-mentioned solid dielectric 6 will take high tension to generate the discharge plasma if dielectric breakdown will happen at the time of electrical-potential-difference impression if it becomes thin, and it becomes easy to generate arc discharge and it becomes thick, its 0.05-4mm is desirable.

[0028] Since the homogeneity of the discharge plasma will be spoiled if intact gas will increase and it will become inefficient, if it becomes small, and it becomes large although the thickness of a solid dielectric 6, the thickness of a base material 7, the magnitude of applied voltage, a quantity of gas flow, etc. are determined suitably, the distance between the up electrode 4 and the lower electrode 5 has 1-30 desirable mm. [0029] Although plasma electrodischarge treatment only of the one side (drawing top face) is carried out since it is arranged on the solid dielectric 6 in drawing 1, the above-mentioned base material 7 should just contact the discharge plasma in the condition of having floated on the surface

treatment section 3 between the up electrode 4 and the lower electrode 5, when it needs plasma electrodischarge treatment for both sides of a base material 7.

[0030] At the time of the above-mentioned discharge plasma treatment, the up electrode 4 of porous structure to inert gas is supplied for fluorine content gas to the surface treatment section 3 from the gas installation tubing 9 through the gas installation tubing 8, respectively. In addition, when the up electrode 4 has porous structure, since it can become possible [supplying fluorine content gas to homogeneity at the surface treatment section 3] and can contact the uniform discharge plasma, it is desirable, but if uniform supply is possible by supplying supplying, stirring fluorine content gas and inert gas in the surface treatment section 3, or spraying said gas on a base material 7 at high speed, it is not necessary to be necessarily porous structure.

[0031] As for the above-mentioned fluorine content gas and inert gas, the flow rate is controlled by the massflow controller (not shown), and superfluous gas is discharged from an exhaust port 10. In addition, in case fluorine content gas and inert gas are introduced in the processing container 2, it is desirable to discharge the air which remains in this container 2 from an exhaust port 11.

luminescence of the discharge plasma was observed with electrical-potential-difference impression.

[0035] (Example 3)

It sprinkled so that a screen might be used for the fine particles of acrylamide and a plate front face might be covered on the polycarbonate plate ("Lexan", 67 contact angles) base material of <1st process> 100mm**x3mm thickness. [by Asahi Glass Co., Ltd.]

In the equipment (metal-electrode 80mmphi) shown in <2nd process> drawing 1 , the distance of the up electrode 4 and the lower electrode 5 which face is set as 7mm, and it is TiO₂ of 2mm in thickness, and 120mmphi. On the lower electrode 5 equipped with a sintered compact, the base material 7 processed at the 1st process has been arranged, and it exhausted with the oil sealed rotary pump to 1Torr. Subsequently, CF₄ The gas installation tubing 8 to helium gas was introduced in the container 2 from the gas installation tubing 9 by flow rate 990sccm by flow rate 10sccm, respectively, and gas was made into the atmospheric pressure of 760Torr. Then, the electrical potential difference of 15kHz and 3kV was impressed to the electrode, it was left for 20 seconds, and the fluorine content layer was formed in base material 7 front face. In addition, luminescence of the discharge plasma was observed with electrical-potential-difference impression.

[0036] (Example 1 of a comparison) In the equipment (metal-electrode 80mmphi) shown in drawing 1 , the distance of the up electrode 4 and the lower electrode 5 which face was set as 5mm, and on 1mm in thickness, and the lower electrode 5 equipped with the polytetrafluoroethylene of 120mm**, the polyethylene film ("II-F" by the **** package company, 91 contact angles) has been arranged, and it exhausted with the oil sealed rotary pump to 1Torr. Subsequently, CF₄ The gas installation tubing 8 to helium gas was introduced in the container 2 from the gas installation tubing 9 by flow rate 990sccm by flow rate 10sccm, respectively, and gas was made into the atmospheric pressure of 760Torr. Then, the electrical potential difference of 15kHz and 5.1kV was impressed to the electrode, it was left for 20 seconds, and the fluorine content layer was formed in the base material front face. In addition, luminescence of the discharge plasma was observed with electrical-potential-difference impression.

[0037] The contact angle was measured per [which has the fluorine content layer obtained in the base material, the example, and the example of a comparison which were used in the above-mentioned example and the example of a comparison] base material, and the measurement result was shown in a table 1. 2mm waterdrop was dropped at measurement of a contact angle at

intervals of 1cm, "the contact angle measuring device (trade name: CA-D)" by the consonance interface science company was used for it, and the static contact angle was measured. In addition, measurement of a static contact angle was measured after neglect for seven days, respectively immediately after formation of a fluorine content layer, and by 60-degree-C underwater.

[0038]

[A table 1]

| | 基 材 | モノマー | 混合ガス (体積%) | 接触角 (度) | |
|----------|---------------------|---------------|---|---------|-----|
| | | | | 直後 | 7日後 |
| 実施例 | 1 ポリエチレン | メタクリル酸 メチル | CF ₄ /He (1/99) | 109 | 103 |
| | 2 ポリエチレン テレフタレート | メタクリル酸 メチル | C ₂ F ₆ /He (0.5/99.5) | 109 | 103 |
| | 3 ポリカーボネート | アクリル アミド | CF ₄ /He (1/99) | 104 | 98 |
| 比較例 1 | ポリエチレン | — | CF ₄ /He (1/99) | 108 | 103 |

[0039]

[Effect of the Invention] Since the fluorine content layer which is as above-mentioned and has the water repellence which was excellent under the pressure near the atmospheric pressure on the plastics base material front face can be formed and the water-repellent engine performance is maintained over a long period of time, the configuration of the surface-preparation approach of the base material of this invention is suitably used as a method of forming hydrophobic

layers, such as a mold release layer with the surface preparation for the improvement in antifouling property of a plastic-molding object, or adhesives, a water proof film, and rain gear.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the schematic diagram showing the equipment used at the 2nd process of the surface treatment

approach of this invention.

[Description of Notations]

- 1 Power Source
- 2 Heat-Resisting Glass Container
- 3 Surface Treatment Section
- 4 Up Electrode
- 5 Lower Electrode
- 6 Solid Dielectric
- 7 Base Material
- 8 Nine Gas installation tubing
- 10 Exhaust Port
- 11 Exhaust Port

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-188663

(43) 公開日 平成8年(1996)7月23日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|-----|--------|
| C 0 8 J 7/18 | CEW | | | |
| 7/04 | S | | | |
| // C 0 8 F 255/00 | MQC | | | |

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-3949

(22) 出願日 平成7年(1995)1月13日

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 野口 順子

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学
工業株式会社内

(72) 発明者 湯浅 基和

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学
工業株式会社内

(72) 発明者 河合 重征

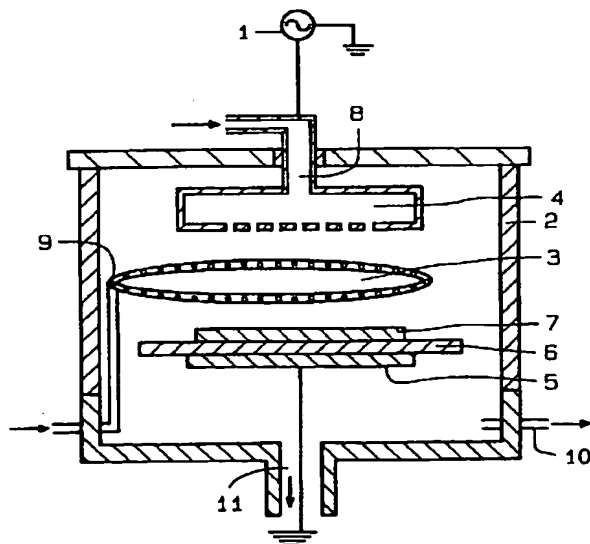
大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学
工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 基材の表面処理方法

(57) 【要約】

【目的】 基材表面上に優れた撥水性能を付与すると共に、その撥水性能を長期間にわたって維持可能な基材の表面処理方法を提供する。

【構成】 基材7の表面にモノマーを付着させる第1の工程と、該基材を少なくとも一方の対向面に固体誘電体6を装着した対向金属電極4、5間に配置し、不活性ガスとフッ素含有ガスとの混合ガスの雰囲気中、大気圧近傍の圧力で、該基材7表面に金属電極間に電圧を印加して発生した放電プラズマを接触させ基材7表面にフッ素を含む層を形成する第2の工程からなる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】基材の表面にモノマーを付着させる第1の工程と、該基材を少なくとも一方の対向面に固体誘電体を装着させた相対する金属電極間に配置した後、該基材を不活性ガスとフッ素含有ガスとの混合ガスの雰囲気中に置き、大気圧近傍の圧力下で、該基材表面に金属電極間に電圧を印加して発生した放電プラズマを接触させ基材表面にフッ素を含む層を形成する第2の工程からなることを特徴とする基材の表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は基材の表面処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、プラスチック基材の表面を撥水化する方法は数多く提案されている。例えば、特開昭56-98475号公報には、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のフッ素含有樹脂の被膜を物理的蒸着法により形成する方法が記載されているが、この方法では得られる被膜は、基材との密着性が不十分であり、耐久性に改善の余地があった。

【0003】また、フッ素含有ガスの存在下で基材を低圧グロー放電処理し、表面にフッ素含有基を導入して撥水化させる方法〔高分子論文集, 50, 1(1993)〕が提案されているが、この方法では、表面処理された撥水層の厚さが極めて薄いため、湿度の高い環境下では容易に撥水性能が低下する恐れがあり、十分な耐久性は得られなかった。

【0004】そこで、親水性の耐久性に優れた表面処理品を得る方法として、グラフト重合させる方法がある。この方法では、0.01~10 Torr程度の低い圧力でグロー放電プラズマにより基材表面を活性化した後、アクリルアミド等のモノマー溶液中でモノマーをグラフト重合させる方法が、筏氏によって提案されている[Macromolecules, 19, 1804 (1986)]。

【0005】しかしながら、この方法は、撥水化処理に適応されるという記載がなく、さらに、低い圧力でグロー放電プラズマを発生させるためには、容器は高価な真空チャンバーを必要とし、また真空排気装置を設置する必要があった。さらに、真空中で処理するため、大面積の基板を処理しようとすると真空容器を大きくしなければならず、かつ、真空排気装置も大出力のものが必要となる。従って、設備自体が非常に高価なものになるという問題点があった。その上、吸水率の高いプラスチック基板の表面処理を行う場合は、真空引きに長時間を要し、処理品がコスト高になるという問題点もあった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記欠点を解決するためになされたものであり、その目的は、プラスチック基材表面上に撥水性被膜を大気圧近傍の圧力下

で形成することにより優れた撥水性能を付与すると共に、その撥水性能を長期間にわたって維持可能な基材の表面処理方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の基材の表面処理方法は、基材の表面にモノマーを付着させる第1の工程と、該基材表面に金属電極間に電圧を印加して発生する放電プラズマを接触させ基材表面にフッ素を含む層を形成する第2の工程からなる。

10 【0008】上記基材としては、例えば、ポリエチレン、アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート等の樹脂フィルム又はプレートなどが挙げられる。これらの基材には、モノマーとの反応効率を向上させるために公知の方法によって、化学処理、コロナ放電処理、低圧グロー放電処理等の前処理が施されてもよい。

【0009】本発明の第1の工程では、上記基材の表面にモノマーを付着させる。上記モノマーとしては、プラズマ照射によりラジカルを発生しうる部分を分子内に有するものであれば特に制限はなく、例えば、2重結合や3重結合等の不飽和結合、過酸化結合、アゾ結合等を1

20 つ以上含有するモノマーが好適に使用される。
【0010】このようなモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸ナトリウム、アクリル酸カリウム、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリロニトリル、酢酸ビニル、スチレン、ペンタデカフルオロオクタチルアクリレート、トリフルオロクロロエチレン、トリフルオロエチルメタクリレート等

30 が挙げられ、これらは単独で使用されても二種以上が併用されてもよい。
【0011】上記のモノマーの中で、重合反応により厚い撥水層が形成可能な、不飽和結合を有する疎水性モノマーが特に好ましい。しかしながら、必ずしも疎水性である必要はなく、例えば、親水性モノマーを用いた場合でもプラズマ処理により該モノマーがフッ化されるため、基材表面に撥水層を形成することが可能である。

【0012】上記モノマーは、そのまま用いてもよいし、溶剤に溶かして用いてもよい。溶剤としては、モノマーの溶解性が高い有機溶剤を用いることができるが、沸点が低く、乾燥の容易なメタノール、エタノール、アセトン等の有機溶剤の使用が好ましい。これらの溶剤によって基材表面が著しく損傷を受ける場合は、水を用いてもよい。

【0013】上記モノマーを基材に付着させる方法としては、特に制限はなく、例えば、液体モノマー又はモノマー溶液を用いる場合は、液中に基材を浸漬する方法；刷毛等で基材表面に塗布する方法；スプレー等で吹きつける方法等が挙げられる。モノマー溶液や液体モノマーを用いて基材表面にモノマーを付着させる場合は、必要

に応じて、基材に付着した溶剤を公知の方法で乾燥させてもよい。また、固体モノマーの粉末を用いる場合は、篩等を用いて基材表面に散布してもよい。

【0014】本発明の第2の工程では、第1の工程でモノマーを付着させた基材を、不活性ガスとフッ素含有ガスとの混合ガスの雰囲気中に置き、大気圧近傍の圧力下で、該基材表面に金属電極間に電圧を印加して発生する放電プラズマを接触させ基材表面にフッ素を含む層を形成する。

【0015】上記不活性ガスとしては、例えば、ヘリウム、ネオン、アルゴン、キセノン等の希ガスや窒素ガス等が挙げられ、これらは単独で使用されても二種以上が併用されてもよい。特に、不活性ガスのうち、ヘリウムガスは準安定状態の寿命が長く、処理用ガスの励起に都合がよいので好ましい。上記不活性ガスとしては、ヘリウム以外のものを用いる場合は、2体積%以下のアセトンやメタノール等の有機物蒸気や、メタン、エタン等の炭化水素ガスを混合して使用するのが好ましい。

【0016】上記フッ素含有ガスとしては、例えば、四フッ化炭素 (CF_4)、六フッ化炭素 (C_2F_6)、六フッ化プロピレン (C_3F_8)等のフッ化炭化水素ガス；一塩素化三フッ化炭素ガス (CClF_3)等のハロゲン化炭化水素ガス；六フッ化硫黄 (SF_6)等のフッ化硫黄化合物などが挙げられる。特に、これらのフッ素含有ガスの中で、四フッ化炭素、六フッ化炭素や六フッ化プロピレンは、安全性が高くフッ化水素等の有害なガスを生成しないので好ましい。

【0017】上記不活性ガスとフッ素含有ガスとの混合比は、用いられるガスの種類により適宜決定されるが、フッ素含有ガスの量が多くなると電圧を印加しても放電プラズマが発生し難くなるので、10体積%以下が好ましく、より好ましくは0.1～5体積%である。

【0018】上記不活性ガスとフッ素含有ガスとの混合ガスは、大気圧近傍の圧力である100～800 Torrに保たれるが、実際には圧力調整が容易で、かつ装置が簡便になる、700～780 Torrの圧力が好ましい。また、基材表面に放電プラズマを接触させて活性化するには、基材は加熱されても冷却されてもよく、室温に保たれていてもよい。

【0019】上記放電プラズマ処理に要する時間は印加電圧の大きさや使用されるガス及びモノマーの種類によって適宜決定される。

【0020】上記放電プラズマ処理により、モノマーが基材上で重合反応を起こしたり、モノマーが基材とグラフト反応することによってフッ素を含む層が形成され、基材に撥水性が付与される。このようにして形成されたフッ素含有層は、フッ素ガス存在下で基材を低圧グロー放電処理する場合に比べて厚くなり、また、基材とグラフト反応する場合には上記フッ素含有層と基材とが強固に密着する。また、上記プラズマ放電処理によってフッ

素が導入されることにより、優れた耐久性が得られる。

【0021】上記放電プラズマ処理で、基材表面に未反応のモノマーが残ったり、低分子量ホモポリマー等が生成する場合には、必要に応じて、水や有機溶剤等で洗浄することにより除去可能である。

【0022】本発明の表面処理方法を、図面を参照しながら詳細に説明する。図1は、第1工程に使用される装置を示し、この装置は、電源部1、処理容器2、上部電極4及び下部電極5から構成されている。電源部1は、kHz台の周波数の電圧を印加可能であり、耐熱性の低い基材を処理する場合には、5～30kHzの低い周波数が好ましい。

【0023】上記放電プラズマの発生は、電圧を電極に印加することによって発生させるが、電界強度は、弱くなると処理に時間がかかり過ぎ、強くなるとアーク放電に移行する挙動を示すので、1～40kV/cm程度が好ましい。上記放電プラズマによる表面処理部（放電プラズマ発生部）3は、相対する電極4、5の間の空間である。

【0024】上記処理容器2は、耐熱ガラス製のものが使用されるが、電極との絶縁が保たれていれば、ステンレス、アルミニウム、銅、アルミニウム等の金属製であってもよい。この処理容器2内には、相対する一対の平行平板型の上部電極4と下部電極5とが配設されている。電極構造としては、平行平板型以外の、円筒対向平板型、球対向平板型、双曲面对向平板型又は同軸円筒型であってもよく、複数の細線と平板からなるものであってもよい。上部電極4及び下部電極5の材質としては、ステンレス、真鍮、アルミニウム、銅等が挙げられる。

【0025】上記下部電極5の上部電極4に対向する側には、その電極全体を覆うように固体誘電体6が配置されている。電極の一部でも固体誘電体6で覆われていない部分があると、そこからアーク放電が起こるので好ましくない。また、上記固体誘電体6は、図1に示すようにに必ずしも、下部電極5に配置される必要はなく、上部電極4に配置されていてもよく、上部電極4と下部電極5の両方に配置されていてもよい。

【0026】上記固体誘電体6としては、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリエチレンテレフタレート (PET) 等のプラスチック類； SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 等の金属酸化物単体やこれらの化合物が挙げられ、その形状は、シート状、フィルム状のいずれであってもよい。

【0027】上記固体誘電体6の厚みは、薄くなると電圧印加時に絶縁破壊が起こってアーク放電が発生し易くなり、厚くなると放電プラズマを発生するのに高電圧を要するので、0.05～4mmが好ましい。

【0028】上部電極4と下部電極5の間の距離は、固体誘電体6の厚み、基材7の厚み、印加電圧の大きさ、ガス流量等によって適宜決定されるが、小さくなると未

使用のガスが多くなって非能率的となり、大きくなると放電プラズマの均一性が損なわれるので、1~30mmが好ましい。

【0029】上記基材7は、図1では固体誘電体6上に配置されているので、その片面（図では上面）のみがプラズマ放電処理されるが、基材7の両面にプラズマ放電処理を必要とする場合は、上部電極4と下部電極5の間の表面処理部3に浮かせた状態で放電プラズマを接触させればよい。

【0030】上記放電プラズマ処理時には、フッ素含有ガスはガス導入管8を経て多孔構造の上部電極4から、不活性ガスはガス導入管9から、それぞれ表面処理部3に供給される。なお、上部電極4が多孔構造を有すると、フッ素含有ガスを表面処理部3に均一に供給することが可能となり、均一な放電プラズマを接触させることができるので好ましいが、表面処理部3にフッ素含有ガス及び不活性ガスを攪拌しながら供給したり、前記ガスを高速で基材7に吹きつけながら供給することにより、均一な供給が可能であれば、必ずしも多孔構造である必要はない。

【0031】上記フッ素含有ガス及び不活性ガスは、マスフローコントローラー（図示しない）によって、流量が制御されており、過剰のガスは排出口10から排出される。なお、処理容器2内にフッ素含有ガス及び不活性ガスを導入する際には、該容器2内に残存する空気を排気口11から排出するのが好ましい。

【0032】

【実施例】以下、本発明を実施例に基いて説明する。

（実施例1）

<第1の工程>100mm□×50μm厚のポリエチレンフィルム（積菱包装社製「II-F」、接触角91度）基材7を市販のコロナ放電処理装置（春日電機社製、形式「HFSS-103」）で30kVの電圧を印加して15秒間コロナ放電処理した後、この上に70重量%のメタクリル酸メチルのメタノール溶液を噴霧し、室温で放置して溶剤を乾燥させた。

【0033】<第2の工程>図1に示した装置（金属電極80mmφ）において、相対する上部電極4と下部電極5との距離を5mmに設定し、厚さ1mm、120mm□のポリフルオロエチレンを装着した下部電極5上に、第1の工程で処理された基材7を配置し、1 Torrまで油回転ポンプで排気した。次いで、CF₄ガスを流量10sccmでガス導入管8から、Heガスを流量990sccmでガス導入管9から容器2内にそれぞれ導入し、760 Torrの大気圧とした。その後、15kHz、5.1kVの電圧を電極に印加し20秒間放置し、基材7表面にフッ素含有層を形成した。なお、電圧印加に伴って放電プラズマの発光が観察された。

【0034】（実施例2）

<第1の工程>100mm□×50μm厚のポリエチレ

ンテフタレートフィルム（東レ社製「ルミラーT50」、接触角70度）基材7上に、メタクリル酸メチルを刷毛で塗布した。

<第2の工程>図1に示した装置（金属電極80mmφ）において、相対する上部電極4と下部電極5との距離を5mmに設定し、厚さ2mm、120mm□の石英ガラスを装着した下部電極5上に、第1の工程で処理された基材7を配置し、1 Torrまで油回転ポンプで排気した。次いで、C₂F₆ガスを流量5sccmでガス導入管8から、Heガスを流量995sccmでガス導入管9から容器2内にそれぞれ導入し、760 Torrの大気圧とした。その後、15kHz、5.5kVの電圧を電極に印加し20秒間放置し、基材表面にフッ素含有層を形成した。なお、電圧印加に伴って放電プラズマの発光が観察された。

【0035】（実施例3）

<第1の工程>100mm□×3mm厚のポリカーボネート板（旭硝子社製「レキサン」、接触角67度）基材上に、アクリルアミドの粉体を篩を用いて板表面を覆うようにまぶした。

<第2の工程>図1に示した装置（金属電極80mmφ）において、相対する上部電極4と下部電極5との距離を7mmに設定し、厚さ2mm、120mmφのTiO₂焼結体を装着した下部電極5上に、第1の工程で処理された基材7を配置し、1 Torrまで油回転ポンプで排気した。次いで、CF₄ガスを流量10sccmでガス導入管8から、Heガスを流量990sccmでガス導入管9から容器2内にそれぞれ導入し、760 Torrの大気圧とした。その後、15kHz、3kVの電圧を電極に印加し20秒間放置し、基材7表面にフッ素含有層を形成した。なお、電圧印加に伴って放電プラズマの発光が観察された。

【0036】（比較例1）図1に示した装置（金属電極80mmφ）において、相対する上部電極4と下部電極5との距離を5mmに設定し、厚さ1mm、120mm□のポリテトラフルオロエチレンを装着した下部電極5上に、ポリエチレンフィルム（積菱包装社製「II-F」、接触角91度）を配置し、1 Torrまで油回転ポンプで排気した。次いで、CF₄ガスを流量10sccmでガス導入管8から、Heガスを流量990sccmでガス導入管9から容器2内にそれぞれ導入し、760 Torrの大気圧とした。その後、15kHz、5.1kVの電圧を電極に印加し20秒間放置し、基材表面にフッ素含有層を形成した。なお、電圧印加に伴って放電プラズマの発光が観察された。

【0037】上記実施例及び比較例で使用された基材及び実施例及び比較例で得られたフッ素含有層を有する基材につき接触角を測定し、その測定結果を表1に示した。接触角の測定には、2mmの水滴を1cm間隔で滴下し、協和界面科学社製「接触角測定装置（商品名：C

A-D)」を使用し、静的接触角を測定した。尚、静的接触角の測定は、フッ素含有層の形成直後及び60℃水中で7日間放置後にそれぞれ測定した。

*【0038】

【表1】

*

| | | 基 材 | モノマー | 混合ガス (体積%) | 接触角(度) | |
|-----|---|-------------------|---------------|---|--------|-----|
| | | | | | 直後 | 7日後 |
| 実施例 | 1 | ポリエチレン | メタクリル酸 メチル | CF ₄ /He (1/99) | 109 | 103 |
| | 2 | ポリエチレン テレフタレート | メタクリル酸 メチル | C ₂ F ₄ /He (0.5/99.5) | 107 | 100 |
| | 3 | ポリカーボネート | アクリル アミド | CF ₄ /He (1/99) | 104 | 98 |
| 比較例 | 1 | ポリエチレン | — | CF ₄ /He (1/99) | 100 | 88 |

【0039】

【発明の効果】本発明の基材の表面処理方法の構成は、上述の通りであり、プラスチック基材表面上に大気圧近傍の圧力下で優れた撥水性を有するフッ素含有層を形成することができ、その撥水性能が長期間にわたって維持されるので、プラスチック成形体の防汚性向上のための表面処理や接着剤との離型層、防水フィルム、雨具等の撥水層の形成法として好適に用いられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の表面処理方法の第2の工程で使用される装置を示す概要図である。

【符号の説明】

- 1 電源
- 2 耐熱性ガラス容器
- 3 表面処理部
- 4 上部電極
- 5 下部電極
- 6 固体誘電体
- 7 基材
- 8、9 ガス導入管
- 10 排出口
- 11 排気口

【図1】

